云 南 植 物 研 究 2000，22（1）：71～74
Acta Botanica Yunnanica

番荔枝化学成分研究（7）*

杨仁洲，郑祥慈，吴淑君，谢海辉，魏孝义
（中国科学院华南植物研究所，广东 广州 510650）

摘要：从番荔枝（*Annona squamosa* L.）种子中得到化合物1、2和4，化合物2和4分别为已知化合物motrilin（莫垂林，2）和bullatanocin（布拉他诺辛，4）。化合物1的化学结构经IR、MS、^{1}H NMR及^{13}C NMR谱分析及其乙酰化物（1a）的MS、^{1}H NMR谱分析推定如（1）式并命名为22－表－莫维查灵（22－epi－molvizarin）。

关键词：番荔枝；番荔枝内酯；22－表－莫维查灵
中图分类号：Q 946 **文献标识码：**A **文章编号：**0253－2700(2000)01－0071－04

Studies on the Chemical Constituents of *Annona squamosa* (7)

YANG Ren－Zhou，ZHENG Xiang－Ci，WU Shu－Jun，XIE Hai－Hui ，WEI Xiao－Yi
（*South China Institute of Botany*，*The Chinese Academy of Sciences*，Guangzhou 510650）

Abstract：From the seeds of *Annona squamosa* L.，compounds 1，2 and 4 were obtained. Compounds 2 and 4 are known compounds motrilin (2) and bullatanocin (4). Based on the spectra analysis of IR、MS、^{1}H NMR and ^{13}C NMR，the structure of compound 1 was elucidated as (1) and named 22－epi－molvizarin.

Key words：*Annona squamosa*；Annonaceous acetogenins；22－epi－molvizarin

至目前为止，文献报告从番荔枝种子中得到了annonins Ⅰ（squamocin），Ⅱ，Ⅳ（bullatanocin），Ⅵ（bullatacin），Ⅷ（bullatalicin），XIV，XVI（squamostatin），asimicin，neoanonin，squamostatin B，annonacin，annonacin A，annonastatin **等10多个化合物**（Rupprecht **等**，1990；Fang **等**，1993）。**我们已报告分离到了**neo－annonin B，neo－reticullatacin，neo－desacetyluvaricin，desacetyluvaricin，squamostatin C and D，squamosinin A，annonsilin A，bullatacin，annonin Ⅰ，2，4 －cis－and trans－bullatacinone，annonicins A and B **等10多个化合物，其中**squamosinin A **和**annonsilin A **系番荔枝内酯的新结构类型邻三四氢呋喃环型和裂三四氢呋喃环型化合物（杨仁洲等，1994，1995）。本文我们将报告另外3个化合物1，2和4的结构，化合物2和4分别为已知的莫垂林**（motrilin，2）**和布拉他诺辛**（bullatanocin，4）。

化合物1 白色固体，mp 104～105 ℃，$[\alpha]_D$ +19.3°（c 0.064，MeOH）。**其** $IR\nu_{max}^{KBr}$：1747，1730，1650 cm^{-1}；^{1}H NMR（δ，J.Hz）：7.23（1H，d，J＝0.8），5.10（1H，dq，J

* **基金项目：国家自然科学基金资助项目**（39470088）
收稿日期：1998－12－22，1999－03－19 **接受发表**

=6.8，0.8）；^{13}C NMR（δ）：174.41（s），151.98（d），131.38（s），78.15（d）表明存在 α、β－不饱和内酯环。从 δc 81～84 归属于四氢呋喃环连氧碳的化学位移 δ 83.36，82.00（各 2 个 C 原子）信号判定存在 2 个 THF 环；δc 70.15，74.24（d，2×C）指出存在 3 个羟基，δc 70.15 的羟基同碳氢的化学位移为 δ 3.85（乙酰化后位移至 δ 5.02）表明存在 4－OH，此羟基如果连接在 C_5，其 δc 将出现在 δ 70.7 附近，羟基同碳氢则在 δ 3.60 附近。其内酯环的不饱和碳和羰基碳的化学位移也支持 4 位上连接了羟基，另外两个羟基当处在两个相邻接的四氢呋喃环的两侧，且与相邻的不对称 C 原子呈苏式关系。化合物 1 的 EI－MS 给出最高质量数峰 m/z 593 及其脱水峰 m/z 577，559，541；1 的乙酰化物 1a 的 EI－MS 的最高质量峰为 m/z 720 及系列脱乙酸后的碎片离子峰 m/z 660，600，540。根据其 EI－MS 数据及^{1}H NMR、^{13}C NMR 数据综合分析，化合物 1 的分子量为 594，分子式 $C_{35}H_{62}O_7$；乙酰化物 1a 的分子量为 720，分子式 $C_{41}H_{68}O_{10}$。根据邻双 THF 型番荔枝内酯质谱裂解规律对质谱碎片进行分析（图 1），确定 1 的平面结构与已知化合物莫维查

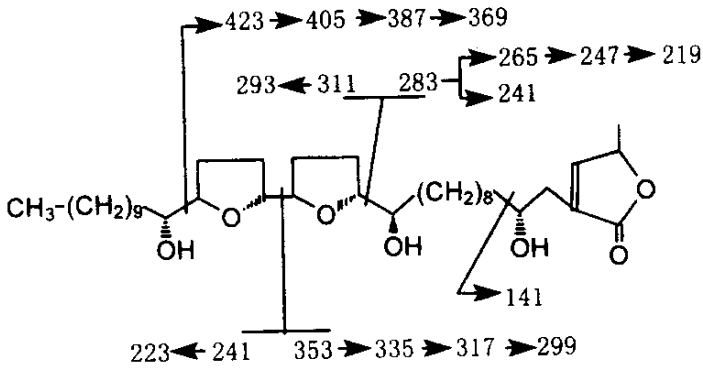

Fig 1. MS fragmentation of 22－epi－molvizarin

图 1. 22－表－莫维查灵的质谱裂解

灵（molvizarin，1b）相同（Cortes 等，1991）。比较 1 和 1b 的^{1} H NMR、^{13}C NMR 的 THF 环两侧羟基碳及其氢原子化学位移 δc 71.3，74.0，δ3.37（1H，m），3.84（1H，m）（1b）；δc74.24（2C），δ3.41（2H，m）（1），两者的立体结构显然有所不同，molvizarin（1b）的 C_{13}/C_{14}，C_{21}/C_{22}的相对构型为苏式和赤式，而 1 则为苏式、苏式，其四氢呋喃环非连氧碳的 δc 28.58，29.13（各 2×C）也进一步支持两侧及 C_{17}/C_{18}均为苏式关系。至于两个 THF 环的 C_{14}/C_{17}及 C_{18}/C_{21}间的顺/反式关系，可比较已知的邻双 THF 呈顺式关系的化合物如 rolloniastatin 1（A）、4－hydroxy－25－desoxyneorollinicin（B）和 membranacin（C）（Rupprecht et al.，1990；Fang，1993）的四氢呋喃环连氧碳化学位移 δc（按碳 C_{16}、C_{19}、C_{20}、C_{23}序排列）分别为 83.0，81.1，81.0，83.0（A）；83.0.81.08，80.95，82.89（B）；83.0，81.0，81.1，83.0（C），他们的相对构型均为苏－顺－苏－顺－赤，其 THF 环内侧连氧碳 δc 在 81，外侧连氧碳 δc 83，其△δc 约为 2；而呈苏－反－苏－反－苏构型的 isodesacetyluvaricin 相应碳原子 δc83.2，81.8，81.8，83.2，△δc 为 1.4，其他一些苏－反－苏－反－赤构型的化合物相应碳的△δc 约为 1 左右，可见邻双 THF 型化合物的内、外侧连氧碳的△δc 的数值可以作为判定 THF 环的顺/反构型的依据，

其原因也可能是两侧羟基与顺式结构的环氧外层电子云互相排斥，使环氧的电子云偏向内侧使内侧连氧碳受到的屏蔽作用有所增加所致，分子模型可以较清楚地显示。至此化合物 1 THF 环部分的相对构型为苏－反－苏－反－苏，其化学结构推定如（1）式并命名为 22－表－莫维查灵（22－epi－molvizarin，1）。

表 1　化合物 1 和 1a 的 NMR 数据

Table 1 NMR data of 22－epi－molvizarin（1）and its triacetate（1a）

序号	1 δc	1 δ，J Hz	1a δ，J Hz
1	174.41	—	—
2	131.38	—	—
3	33.51	2.54，2.40（各 1H，dd）	2.3～2.55m
4	70.15	3.85m	5.02
5	37.59	1.65m	1.57
6	25.75～25.86	1.28br.s	1.24
7～10	29.17～29.94	1.28	1.24
11	25.75～25.86	1.28	1.24
12	33.64	1.65m	1.57
13、22	74.24	3.41m	4.87
14、21	83.36	3.85m	3.98
15、20	28.58	2.01m	1.73～1.92
16、19	29.13	2.01m	1.73～1.92
17、18	82.0	3.85m	3.90
23	33.64	1.65m	1.57
24	25.75～25.86	1.28	1.24
25～29	29.17～29.94	1.28	1.24
30	32.11	1.65	1.57
31	22.88	1.28	1.24
32	14.30	0.90（t，6.9）	0.87（t，7.2）
33	151.98	7.23（d，0.8）	7.10（d，1）
34	78.15	5.10（dq，6.8，0.8）	5.08m
35	19.31	1.46（d，6.8）	1.39（d，7）
OAc			2.05，2.06，2.07（各 3H）

实验部分

化合物熔点用 MP－S2 显微熔点仪测定（未校正）。红外光谱用 RFX－65 型 FTIR 红外光谱仪测定。NMR 谱用 DRX－400 型超导核磁共振仪测定，$CDCl_3$ 为溶剂。MS 谱用 PLATEFORM2 型仪测定。

植物样品采自广东。种子 4.5 kg 自然风干，粉碎后用乙醇浸提，提取液合并后减压蒸干，用石油醚、氯仿相继萃取。石油醚部分用甲醇－水萃取，再经柱层析分离得到晶 1～4，晶 1～3 已报告（bullatacin，annonin I 和 squamostatin C），晶 4，无色结晶，25 mg。氯仿部分约 180 g，经硅胶柱层析分离，自 39～40 组分得到 48.5 g，取 2.5 g 再经硅胶 H 柱层析，先后得到化合物 1，2 和 3。

化合物 1（22－epi－molvizarin，1），$C_{35}H_{62}O_7$，M＝594，白色固体，$[\alpha]_D$ ＋19.30（MeOH，c 0.064）；＋19.4°（$CHCl_3$），mp 104～105℃。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3425（broad），2920，2850，1747，1730（sh.），1650，1467，1322，1204，1117，1074，1050，1028，

955，928，917，890，848，782，722。EI－MS m/z（%）：593（M＋－1），577，559，541，423（6.1），405（7.6），387（13.6），369（8.3），353（20.8），351（7.0），335（46.8），317（30.5），311（3.4），299（5.5），293（10.9），283（100），275（4），265（25.8），247（6.3），241（6.5），223（5.5），219（4.0），141（10）。^{1}H NMR 及 ^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 1 的乙酰化物 1a 按常法制备和处理 1 的乙酰化物 1a。EI－MS m/z（%）：720（M^+），660（0.4），600（1.3），540（15），507（12），489（15.8），447（14.6），437（51.3），429（16.5），387（8），377（40.8），369（18.5），359（24.4），317（100），299（31.3），293（37.2），283（19.9），275（13.2），265（7.9），223（16.8），205（10.6）。^{1}H－NMR 数据见表 1。

化合物 2（莫垂林，motrilin，2），$C_{37}H_{66}O_7$，M＝622，无色固体，$[\alpha]_D$＋18.20（MeOH，c 0.054），mp 49～50℃。其 mp，IR、^{1}H NMR、^{13}C NMR 及 MS 和其乙酰化衍生物的^{1}H NMR、MS 与已知化合物 motrilin 的相关数据相符。

晶 4（布拉他诺辛，bullatanocin，4），$C_{37}H_{66}O_8$，M＝638，无色固体，$[\alpha]_D$＋10.80（MeOH，c 0.023），其 IR，^{1}H NMR，^{13}C NMR，MS 及其乙酰化物^{1}H NMR，MS 与文献（Gu 等，1993）报告的 bullatanocin 一致。

References

Cortes D，Myint S H，Hocquemilier R，1991. Molvizarin and motrilin：two novel cytotoxic bis－tetrahydrofuranic r－lactone acetogenins from *Annona cherimolia*〔J〕. *Tetrahedron*，**47**（38）：8195～8202

Fang X P，Rieser M J，Gu Z M *et al*，1993. Annonaceous acetogenins：An updated review〔J〕. *Phytochemical Analysis*，**4**（1）：27～67

Gu Z M，Fang X P，Rieser M J *et al*，1993. New cytotoxic Annonaceous acetogenins，bullatanocin and cis－and trans－bullatanocinone from *Annona bullata*（Annonaceae）〔J〕. *Tetrahedron*，**49**（4）：747～754

Rupprecht J K，Hui Y H，McLaughlin J L，1990. Annonaceous acetogenins：A Review〔J〕. *J Nat Prod*，**53**：237～278

Yang Ren－Zhou（杨仁洲），Zheng Xiang－Ci（郑祥慈），Qin Guo－Wei（秦国伟）*et al*，1994. Squamostatin－A，a novel tris－tetrahydroxyfuranyl Annonaceous acetogenins〔J〕. *Acta Botanica Sinica*（植物学报），**36**（10）：809～812（in Chinese）

Yang Ren－Zhou（杨仁洲），Zheng Xiang－Ci（郑祥慈），Xu Ren－Sheng（徐任生）*et al*，1995. Annonsilin A，a new seco－tris－tetrahydroxyfuranyl Annonaceous acetogenin〔J〕. *Acta Botanica Sinica*（植物学报），**37**（6）：492～495